



優先権主張	出願番号
フランス国 1970年 2月 16日	7005360
国 年 月 日	
国 年 月 日	
国 年 月 日	

特許願 優先権主張
昭和46年2月16日

特許庁長官殿

1. 発明の名称
化学的方法によるガラスの強化および着色法
2. 発明者
住所 フランス国・エビナイ・シュル・セヌ・リュ・ド・ブーソワ・3号
氏名 ジャック・ブリクレ
3. 特許出願人
住所 フランス国・セイヌ・ヌイイリイ・シュル・セイヌ・ブールバール・ヴィクトル・ユウゴ・62番
名称 ヤン・ゴバン
代表者 アル・ジュアン
国籍 フランス国
4. 代理人
住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内 電話 (591) 0261番
(2400) 氏名 金丸 義 男 外5名

46 006527

方式審査

明 細 書

1. 発明の名称 化学的方法によるガラスの強化および着色法

2. 特許請求の範囲

ガラスを銀イオンを含有している希酸塩浴に、銀イオンをガラス中に侵入させるのに充分な温度で、浸せきするオノ工程とガラスをその成分であるアルカリ金属イオンよりも大きいイオンを含有している希酸塩浴によつて構成されているオノの処理浴に、この希酸塩浴に含まれているイオンをガラス中に侵入させるのに充分ではあるが、ガラスの変形温度よりは低い温度で、浸せきするオノ工程とからなることを特徴とする化学的方法によるガラスの強化および着色法。

3. 発明の詳細な説明

ガラスをその変形温度よりもわずかに低い温度で、ガラスを着色しうるようなイオンたとえば銀イオンと、ガラスの機械的性質を強化しうるようなイオンたとえばソーダ・石灰ガラスの合にはカリウムイオンとを同時に含有している無機塩浴

②1 特願昭46-6527 ②1 特開昭46-1329

④3 公開昭46(1971)9.20

審査請求 無

①9 日本国特許庁

①3 公開特許公報

庁内整理番号

⑤2 日本分類

6030 41

21 872

6028 41

21 894

中に浸せきして、ガラスの着色とその機械的性質の強化とを、化学的方法によつて同時に達成させるための試みがすでになされている。

その際、2つの効果すなわち着色と強化とはたがい矛盾することが、すなわち、処理用の混合塩浴たとえば銀イオンとカリウムイオンとを主成分とする混合塩浴の銀含有率がきわめて低くて0.5%以下の場合には、機械的性質の強化は充分であるが着色はきわめてわずかであり、また銀含有率が高いと、着色は鮮明になるが機械的性質の強化は工業的要求にはあきらかに不十分になることが証明されている。

処理用の混合塩浴をただ1つだけ使用して、機械的性質の強化と充分な着色とを同時得ることができないという事実は、処理時間や温度を変えたのでは解消されない。また強化と着色とのこのような同時法では、色調を所望の濃さに調節することができない。

この発明は、工業的応用に対して満足なようなガラスの着色とその機械的性質の顕著な強化とを

同時に化学的方法で得ることを可能にするとともに、着色の純度と濃さを所望のとおり調節することも可能にするような方法をその目的としている。

この発明の方法は、そのオノ工程で、ガラスを銀イオンを含有している熔融塩浴に、銀イオンをガラス中に侵入させるのに十分な温度で、浸せきすること、ならびに、オノ工程で、ガラスをその成分であるアルカリ金属イオンよりも大きいイオンを含有しているオノの処理浴に、この熔融塩浴に含まれているイオンをガラス中に侵入させるには充分であるが、ガラスの変形温度よりは低い温度で浸せきすることをその特徴としている。

この発明者は、上記したこの発明の方法の条件下では、銀イオンがオノの処理浴での処理中に、充分な深さまでガラス中に侵入し、しかも銀イオンの大部分は未発色のイオンの状態にあること、ならびに、オノの処理浴での処理中に、ガラスのアルカリ金属イオンよりも大きいイオンたとえばカリウムイオンがガラス中に侵入してガラスに通

3

の希釈剤によつてのみ構成される。

着色処理に必要な時間は、所望の色調によつて大幅に変化し、この発明の方法のオノ工程で得られる強化ガラスの仕上りの着色の調節は、着色処理時間を数分〜数時間の範囲で変化させることによつて実施される。またこの着色は着色処理の温度にも関係し、この温度はたとえば300〜450℃の範囲で変化しうる。

以下の記述でたんに「強化処理」と略称される、オノ工程の処理は、所望の強化度によつて定められた時間および温度で実施される。この時間と温度とは、化学的方法で着色することなしに所定の強化度を得るのに必要な通常の処理時間と温度とに匹敵する。

板ガラス用の普通の組成のシリカ・ソーダ・石灰ガラスについて以下に記載する実施例においては、銀イオン供給体としては硝酸銀が、また硝酸銀の希釈剤としては硝酸カリウムが使用されているが、この希釈剤はこの工程で、着色や強化の作用を及ぼさない硝酸ナトリウムもまったく同様に

常の強化を付与するとともに、すでに侵入していた銀イオンの還元と銀のコロイド粒子の結晶化による発色中心の形成とによつて着色が進行することを証明している。

このことは、あきらかに酸化剤であるような硝酸カリウムを、オノの処理浴で強化剤として使用した場合でもなお成立するということは、きわめて驚くべき結果である。

この発明の方法注目値する利点の1つは、そのオノ工程で使用される塩浴が銀塩なるべくは硝酸塩を数%の比較的低含有率でしか含んでいないということである。以下の記述では、このオノの処理浴を、たとえそれが真性の着色は与えないでオノの処理中にはじめて発色するような潜在性の着色しか与えないにもかかわらず、簡略化のために「着色処理」と呼ぶことにしよう。着色の濃さはいうまでもなく処理浴中の銀塩の分量に依存する。また着色処理浴の残部は、この浴中で着色にも強化にも関係しないような任意の熔融塩とくにたとえば硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウム

4

使用できることはいうまでもない。なお強化処理浴には純硝酸カリウムが使用される。

実施例1

寸法120×40×2mmの板ガラスの試験片を、硝酸銀含有率15%の硝酸カリウム浴に400℃で5分〜2時間浸せきしてから、この試験片を純硝酸カリウム浴に450℃で3日間浸せきして強化処理を施す。

オノの処理浴の出口での試験片はほんのわずかしき着色してなくて、着色はオノの処理の際に主として発着し、この強化処理後に得られている色調は、オノの硝酸銀を含有している処理浴での着色処理の時間によつて、淡黄色からきわめて持続性に富んだアンバー色までの範囲にわたっている。

機械的性質の強化度は、板の中心部の引張り（内部）応力、表面の圧縮（内部）応力ならびに破断ひずみ力によつて評価される。これらの値は下記の表に示されている。



6

5

着色浴中の 滞在時間 (分)	中心部の 引張り応力 (kg/mm^2)	表面の 圧縮応力 (kg/mm^2)	破断 ひずみ力 (kg/mm^2)
1) 0	110	28	34
2) 5	112	28	34
3) 10	115	28	34
4) 60	130	24.5	35
5) 120	127	24	33

破断ひずみ力の測定は円筒曲げ試験法によつておこなわれた。

この発明の方法で着色処理した2) - 5) の試験結果を未着色処理の比較試験1) の結果と比較すると、機械的性質の強化に関する限りは両結果ともほとんど同一である。

実施例2

実施例1と類似の条件下でおこなつた他の一連の試験では、試験片はその着色の見地から研究された。すでに説明しておいたように、きわめて淡い黄色から、きわめて濃いアンバー色にいたるま

7

理時間が長ければ長いほど、試験片の透過特性はそれだけ悪化する。なお、曲線5ともとはグラフの原点付近からほぼ近接していて、しかも約550ミリミクロン以上の波長では重なり合うので、1時間以上の着色処理は無意味であるものと結論できる。

実施例3

硝酸銀含有率1.5%の硝酸カリウム浴で400°Cで1時間の着色処理をしてからつづいて純硝酸カリウム浴で450°Cで3日間の強化処理を施した試験片について、ガラスの表面層中での3種類の元素、カリウム、ナトリウムおよび銀の分布を研究する。

これらの分布はオ3図の3つの曲線によつて指示されている。この図では、横軸に各種イオンの侵入の深さが、また縦軸には各種イオンの濃度が%で目盛られている。実線の曲線ナトリウムに係している。破線の曲線はカリウムに、また短線と点とで交互に表わされている曲線は銀に係している。

9

での色調が、硝酸銀を含有しているオ1の処理浴での着色処理に対して選ばれた時間によつて得られる。

オ1図は、実施例1と同様に着色され、また硝酸カリウム浴で450°Cで3日間強化処理された試験片の各々についての光の透過試験の結果を示している。このグラフの横軸には光の波長がミリミクロンで、また縦軸には透過の%が目盛られている。

この図の曲線1は着色処理をおこなわない比較のための試験片に係している。

曲線2は着色処理浴に5分間浸せき処理した試験片に対応している。

曲線3は着色処理浴に20分間浸せき処理した試験片に対応している。

曲線4は着色処理浴に30分間浸せき処理した試験片の曲線であり、また曲線5および6は着色処理浴にそれぞれ1時間および3時間浸せき処理した試験片に対応している。

オ1図の諸曲線からあきらかなように、着色処

8

これらの曲線を観察すると、表面ではナトリウムがほとんど完全にカリウムと銀とによつて置換されていて、この置換は予期どおりにガラスへの侵入の深さが増大するにつれて、しだいしだいに微弱化されることが判明する。また、表面にいちじるしく集中しているカリウムは、約7.5ミクロンの深さまで存在していることも判明する。硝酸銀を含有している着色処理浴中での処理がすでにおこなわれている場合には、カリウムの侵入した深さは、着色処理しなかつた場合よりも、大きいことも判明する。

着色に直接関係のある銀に関しては、銀が約2.40ミクロンのいちじるしい深さまで達していて、そのうち約1.50ミクロンの深さまでは、ほぼ銀含有率3%の長い水平部があらわれていることが見取られよう。

また、この発明の方法によるガラスの強化度を、測定された圧縮内部応力を深さの関数として表わした図を調べることによつて、研究することは興味あることであろう。オ3-7図は圧縮応力の分

10

布曲線であつて、これらの図の横軸には深さがミクロンで、また縦軸には圧縮応力が kg/mm^2 で目盛られている。

オ3図の曲線は比 試験片すなわち着色処理はおこなわないままで、強化処理のみを 450°C で3日間純硝酸カリウム中で実施しておいた試験片に関係している。

オ4図の曲線は、硝酸銀含有率15%の着色処理浴で 400°C で10分間の着色処理を施してから、オ3図に示した試験片と同一の強化処理をおこなつた、同一組成の試験片に関係し、また、オ5〜7図の曲線は、着色処理が30分、1時間および3時間おこなわれたほかは、類似の強化処理を施した試験片に関係している。

これらの曲線を比較すると、つぎのことが判明する。まず、着色処理した試験片の強化された層の厚みは、着色処理しなかつたものに較べて、かならず大きいということである。

つぎに、強化層の厚みに較べてはるかに大きい着色層の厚みは、着色処理時間とともに増大する

11

製品の分野の開拓を可能にする。

いうまでもなく、この発明の範囲内で、着色および強化処理の条件を前記の諸施例に記載の条件に対して変更することもできよう。たとえば、着色処理浴の硝酸銀の希釈剤として使用される硝酸カリウムの代りに硝酸ナトリウムを使用することができよう。また、強化処理時間を上記の諸試験にくらべて短縮することもできよう。強化処理を純硝酸カリウム浴で数時間の程度おこなうと、小砂利によるひつかききずに対して良好な耐性をもつた着色ガラスが得られるので車両用の板ガラスに有利に応用できよう。

なか、本発明の実施要領を要約簡記すればつぎの通りである。

- (1) ガラスに所望の仕上り着色を得るために、着色浴の銀含有率、着色浴中での処理時間、着色浴の温度などの因子を変えること。
- (2) 着色浴の硝酸銀含有率が低くて、数%以下であること。
- (3) 着色浴は硝酸銀を含んでいて、その希釈剤は

13

ということである。

最後に、圧縮応力曲線の極大値は、着色処理時間が1時間以内の場合には、着色処理時間にはほとんどよることなく、 $300/\text{mm}^2$ をわずかに超えた値を示すこと、ならびに、すでに述べておいたように、1時間以上の着色処理時間は、着色のそれ以上の増加は望めないで、ほとんど無意味であるということである。

たとえば、オ4〜6図を着色処理をおこなわなかつた比較試験片についてのオ3図と較べると、この発明以前には不可能であつた機械的性質を養生にすることなしにおこなわれるガラスの着色が可能であるというこの発明の利点がわかる。また、オ1図の曲線は得られた着色ガラスの色調が希望の濃さに加減できることを示している。

機械的性質が強化されているすべてのガラスと同様に、この発明によつて処理されたガラスは熱的衝撃に対する大きな耐性をもっている。この耐性は未着色の強化ガラスに匹敵し、この発明による処理を施したガラスに対してその食器用ガラス

12

硝酸カリウムまたは硝酸ナトリウムによつて構成されていること。

- (4) 着色浴中での処理時間が約1時間以内であること。
- (5) 着色浴の温度が約 $300-450^\circ\text{C}$ であること。
- (6) シリカ・ソーダ・石灰ガラスに利用するため、強化浴が硝酸カリウムによつて構成されていること。
- (7) ガラス強化の処理時間および温度が所望の程度の強化を得るのに必要な通常の処理時間および温度に匹敵していること。
- (8) 上記(6)および(7)に記載を行う場合に、とくに小砂利に対する耐久性が良好な着色ガラスを得るために、純硝酸カリウム浴中での強化処理時間が数時間の程度であること。
- (9) 淡黄色ないし黄アンバー色の着色と $300/\text{mm}^2$ 以上の面断ひずみ力とを示すことを特徴とするシリカ・ソーダ・石灰ガラスを得る。

14

4 図面の簡単な説明

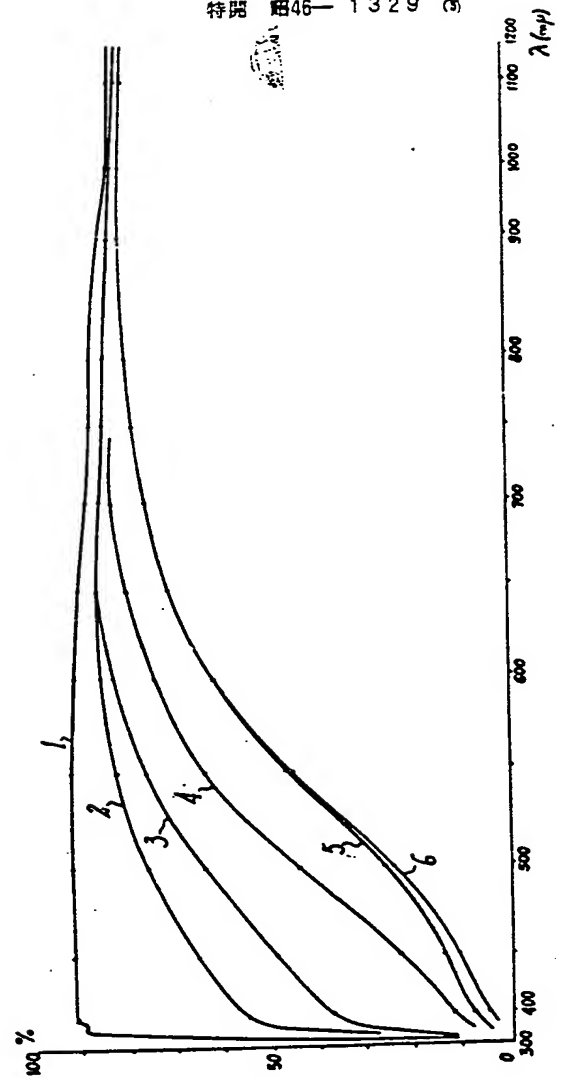
オノ図は、この発明の着色処理と強化処理とを施した着色ガラスの光の透過百分率（総称）を光の波長（横軸）に対して表わしたグラフで、1は着色処理をしない場合、2は5分間着色処理をした場合、3は20分間着色処理をした場合、4は30分間着色処理をした場合、5は1時間着色処理をした場合、6は3時間着色処理をした場合を示す。

オニ図は、この発明の処理を施した着色ガラスの表面層中でのカリウム、ナトリウムおよび銀の分布を示したグラフで、Kはカリウムの場合、Naはナトリウムの場合、Agは銀の場合を示す。

オノク図は、この発明の処理を施した着色ガラスの強化度を評価するために、表面層中での圧縮内部応力の分布を示したグラフである。

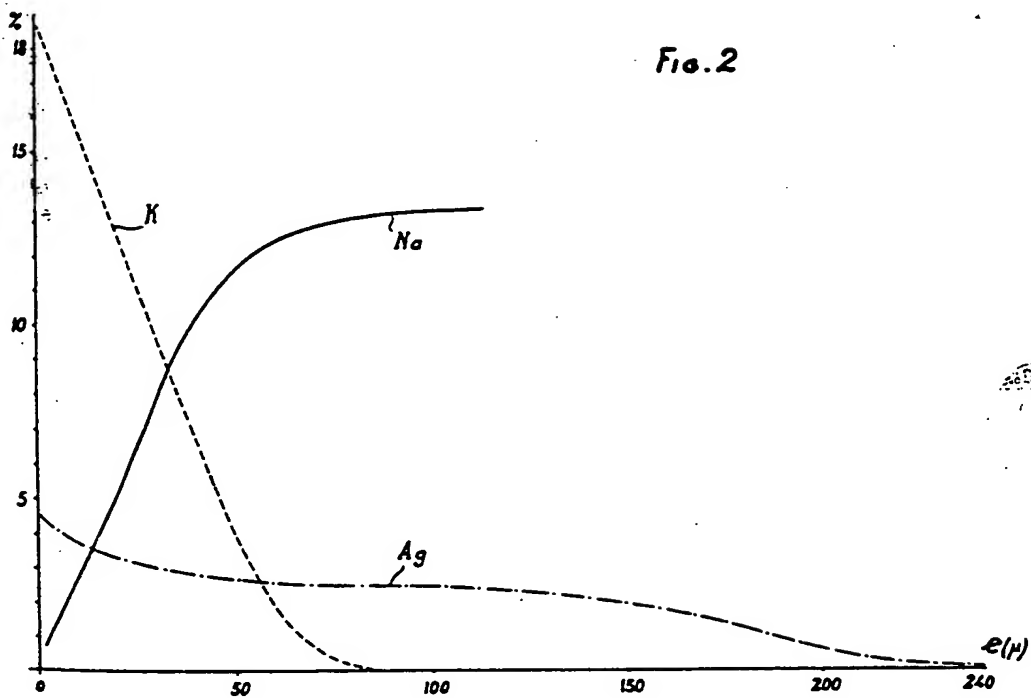
Pl. 1.3

Fig. 1

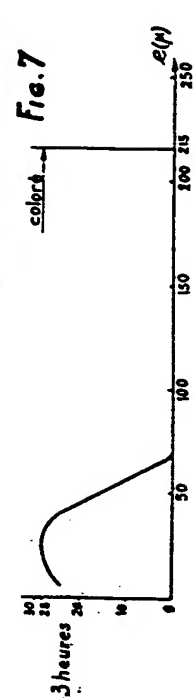
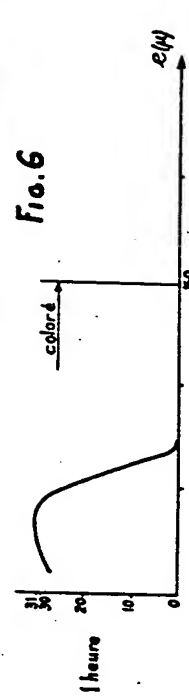
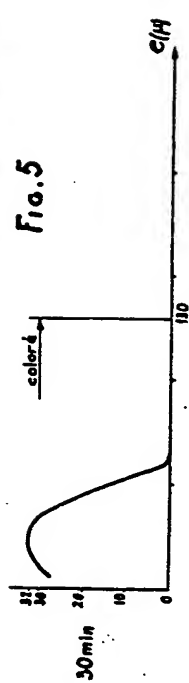
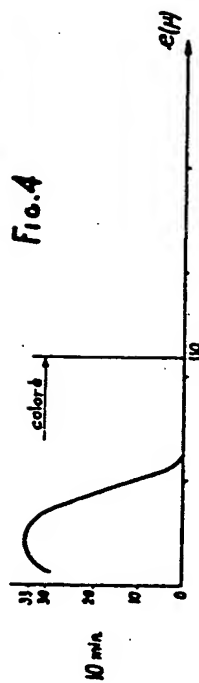
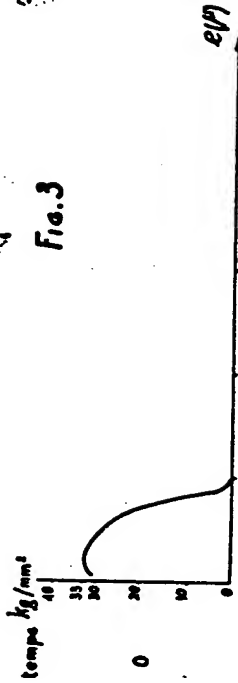


15

Fig. 2



Pl. III. 3



5. 添附書類の目録





- | | |
|------------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 図面 | 1 通 |
| (3) 委任状 | 1 通 |
| (4) 優先権証明書 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者

(2) 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏名	本間良之	
同所	朝内忠夫	
同所	八木田茂	
同所	浜野孝雄	
同所	森田哲二	